

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им.

Н.С. Курнакова Российской академии наук
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН В.К. Иванов

«27» марта 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. И.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ » выполнена в Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2013-2017 г.г. соискатель Сахаров Константин Андреевич обучался в аспирантуре ИОНХ РАН (удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 20/18). С 2017 г. – по настоящее время работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук старшим лаборантом с высшим профессиональным образованием.

Научный руководитель - доктор химических наук Симоненко Елизавета Петровна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Сахаровым Константином Андреевичем на основании статистических данных проведён критический анализ имеющихся публикаций по синтезу и изучению цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния; рассмотрены особенности кристаллохимии флюоритоподобных фаз, многообразие методов синтеза цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов, их физические и химические свойства. Обсуждены основы гликоль-цитратного метода синтеза, его отличия и преимущества по сравнению с прочими методами получения высокодисперсных оксидов металлов. Показаны потенциальные области применения изучаемых в настоящей работе оксидов со структурой пироклора.

В экспериментальной части перечислены использованные в работе реактивы и оборудование, кратко описаны методики исследования, методика определения парциального давления пара над $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ с применением метода Кнудсена, далее в четырёх главах результатов и их обсуждения рассматривается изучение влияния состава реакционной смеси на свойства и процесс гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных цирконатов лантана и гадолиния; рассмотрены результаты гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных порошков составов $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$, а также изучены фазовые превращения флюорит-пироклор и укрупнение частиц при их термической обработке при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч; рассматриваются особенности высокотемпературного парообразования гафната лантана $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$; обсуждается получение методом FAST/SPS и исследование керамических материалов на основе полученных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$).

Рассматриваемое исследование является актуальным, поскольку цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов со структурой пироклора с общей формулой $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (где Ln – La^{3+} и Gd^{3+} , а B – Zr^{4+} и Hf^{4+}) привлекают все больший интерес как материалы термобарьерных покрытий, позволяющих значительно расширить температурный интервал применения, а изоструктурность гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния, образующих фазы пироклора состава $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$, позволяет

рассчитывать на существование для сложных оксидов на их основе непрерывного ряда твердых растворов, что дает возможность направленно модифицировать свойства данных соединений под конкретные подложки или подслои. Современный уровень развития техники требует получения данных соединений в высокодисперсном состоянии с целью существенно снизить температуру изготовления на их основе функциональной и конструкционной керамики.

В диссертации Сахарова Константина Андреевича «Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ » поставлены и решены практически значимые и актуальные проблемы неорганической химии, заключающиеся в разработке и усовершенствовании методов синтеза высокодисперсных порошков смешанных оксидов на основе гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния с заданным составом и выявлении зависимостей свойств соединений от состава, условия синтеза и последующей термической обработки.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Автор работы принимал непосредственное участие в сборе и обработке литературных данных, на основании чего совместно с научным руководителем были сформулированы цель и задачи исследования. Автором выполнены синтез высокодисперсных оксидов состава $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$, а также их высокотемпературная обработка в инертной атмосфере при различных температурах и времени выдержки. Автором совместно с чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой, д.х.н. С.И. Лопатиным и В.А. Ворожцовым проведен сравнительный анализ полученных данных по парциальному давлению пара LaO над $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ с учетом соответствующих данных по соединениям $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Автором подготовлена серия оксидов состава $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, на основе которых совместно с коллегами из ФГУП «ВИАМ» методом FAST/SPS были получены и исследованы образцы плотной керамики. Автором самостоятельно проведён химический анализ реагентов,

исследования продуктов методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии. Автором была проведена интерпретация данных, полученных совместно с соавторами с использованием растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ТГА/ДСК/ДТА анализа.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением исследований с использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, а также отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами.

Научная новизна результатов проведенных исследований.

Разработаны методики гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ (где $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$), в частности, выявлены оптимальные соотношения органических компонентов и окислителя с точки зрения получения гликоль-цитратным методом высокодисперсных сложных оксидов на примере $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ (где $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$).

Изучены структурных изменений (упорядочения из метастабильной флюоритной в стабильную пироклорную структуру) синтезированных гликоль-цитратным методом высокодисперсных оксидов состава $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ (где $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) при их термической обработке, выявление областей существования твердых растворов.

Получены новых данных о парообразовании синтезированного гафната лантана $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при температуре $>1900^\circ\text{C}$.

Установлены зависимости свойств (фазовый состав, плотность, микроструктура, линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР)) полученных методом FAST/SPS керамических материалов $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) от состава.

Практическая значимость результатов проведенных исследований.

Разработанные в работе методики гликоль-цитратного синтеза могут успешно применяться для получения сравнительно крупных партий сложных оксидов общего состава $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{B} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$) в высокодисперсном состоянии с заданной кристаллической структурой (метастабильной флюоритоподобной или устойчивой пирохлорной) с меньшими трудо- и ресурсозатратами, чем при выборе классических подходов (твердофазный синтез) к получению подобных соединений. Полученные зависимости динамики укрупнения частиц оксидов по мере увеличения температуры и времени выдержки позволяют оптимизировать процесс подготовки порошков для дальнейшего применения (при производстве керамики или для нанесения термобарьерных покрытий).

Ценность научных работ соискателя заключается в получении новых данных по влиянию состава гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния на условия фазового превращения метастабильной флюоритной структуры в пирохлорную, в изучении областей существования твердых растворов на основе фазы типа пирохлор в системах $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, а также в изучении температурной зависимости парциальных давлений LaO над $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при температуре $>1900^\circ\text{C}$.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертация Сахарова Константина Андреевича соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по формуле и областям исследований (П.1 - Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, П.2 - Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, П.5. - Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты работы полностью опубликованы в 4 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включённых Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, 14 тезисах российских и международных конференций:

1. Sakharov K.A. Glycol-citrate synthesis of fine-grained oxides $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and preparation of corresponding ceramics using FAST/SPS process / K. A. Sakharov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, M. L. Vaganova, Y. E. Lebedeva, A. S. Chaynikova, I. V. Osin, O. Y. Sorokin, D. V. Grashchenkov, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov, E. N. Kablov // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44 – pp. 7647–7655
2. Vorozhtcov V.A. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate / V. A. Vorozhtcov, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, K. A. Sakharov, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 735 – pp. 2348–2355
3. Simonenko N.P. Glycol–citrate synthesis of ultrafine lanthanum zirconate / N. P. Simonenko, K. A. Sakharov, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 60 – № 12 – pp. 1452–1458
4. Sevast'yanov V.G. Synthesis of Finely Dispersed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ Oxides / V. G. Sevast'yanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, K. A. Sakharov, N. T. Kuznetsov // *Mendeleev Commun.* – 2013. – Vol. 23 – № 1 – pp. 17–18

В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

Таким образом, диссертация Сахарова Константина Андреевича является **научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача неорганической химии – разработаны методики синтеза высокодисперсных оксидов состава $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ и впервые систематически изучено влияние на свойства получаемых соединений (включая условия фазового превращения «флюорит-пирохлор») их состава, условий**

синтеза и последующей термической обработки.

Работа Сахарова Константина Андреевича полностью соответствует требованиям пп. 9- 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в редакции от 21.04.2016), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$, $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ » Сахарова Константина Андреевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров от 27 марта 2018 г.

Присутствовало на заседании 24 человека, из них: докторов химических наук - 8, в том числе по специальности 02.00.01 - 6, кандидатов химических наук - 6.

Результаты голосования: «за» - 24 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

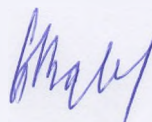
Протокол № 3 от 27 марта 2018 г.

Председатель коллоквиума, Заведующий лабораторией химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, академик



Кузнецов Н.Т.

Ученый секретарь коллоквиума лаборатории химии лёгких элементов и кластеров, старший научный сотрудник, кандидат химических наук



Авдеева В.В.